

BEST AVAILABLE COPY

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

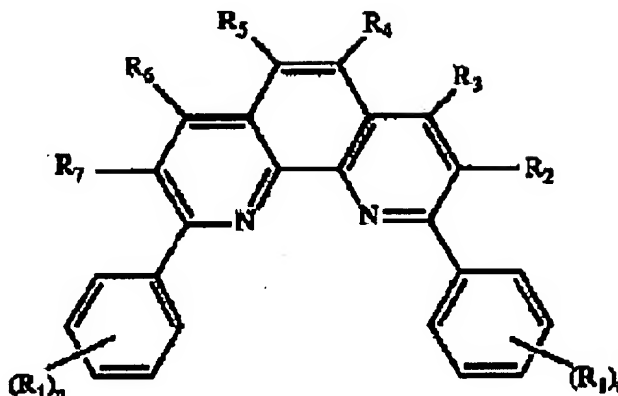
Patent number: JP7082551
Publication date: 1995-03-28
Inventor: TOKITA SUMIO; TERASONO SHINJI
Applicant: NISSHIN SPINNING
Classification:
- international: C09K11/06; H05B33/14; C09K11/06; H05B33/14;
(IPC1-7): C09K11/06; H05B33/14
- european:
Application number: JP19930250052 19930909
Priority number(s): JP19930250052 19930909

Report a data error here

Abstract of JP7082551

PURPOSE: To obtain an organic electroluminescent element more excellent in luminance and durability than conventional products in which an aluminum quinolinol complex is used in the luminous layer.

CONSTITUTION: This element is prepared by laminating an anode, a hole transport layer, a luminous layer and a cathode in the given order, and the luminescent material of the luminous layer comprises a phenanthroline derivative of the general formula (where R1 is hydrogen, hydroxyl, amino, (substituted) lower alkyl, (substituted) alkylamino, (substituted) alkoxyl or a (substituted) aromatic hydrocarbon group; n is an integer of 1-5; (R1)_n is a group composed of n bonded R1 groups which may be the same or different from each other; and R2 to R7, which may be the same or different from each other, are halogen, cyano, (substituted) lower alkyl, (substituted) alkylamino, (substituted) alkoxyl or (substituted) aromatic hydrocarbon groups).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-82551

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

Z 9159-4H

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-250052

(22) 出願日 平成5年(1993)9月9日

(71) 出願人 000004374

日清紡績株式会社

東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

(72) 発明者 時田 澄男

埼玉県浦和市神明1-7-9

(72) 発明者 寺園 真二

埼玉県浦和市下大久保542

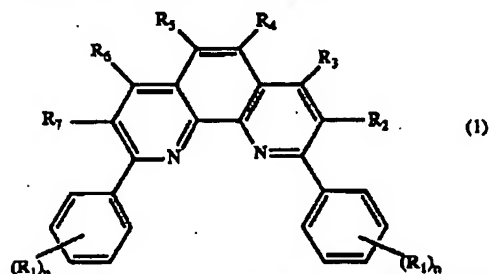
(74) 代理人 弁理士 小林 雅人 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 アルミニウムキノリノール錯体を発光層に用いた従来品よりも輝度と耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】 陽極、正孔輸送層、発光層及び陰極を順次積層してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層の発光材料として一般式1、



(R₁は水素、ヒドロキシル基、アミノ基、置換基を有してもよい低級アルキル基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素を、nは1~5の整数を、(R₁)_nは同一か異なるR₁がnの数だけ結合し

ていることを示し、又R₂~R₇は同一か異なって水素、ハロゲン、シアノ基、置換基を有してもよい低級アルキル基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素を示す。)のフェナントロリン誘導体を使用する。

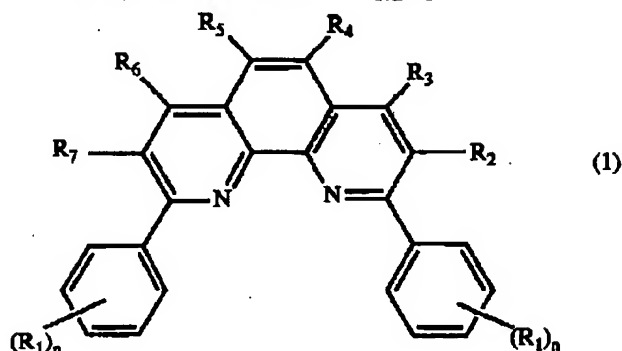
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極、正孔輸送層、発光層及び陰極を順次積層してなる有機エレクトロルミネッセンス素子にお*

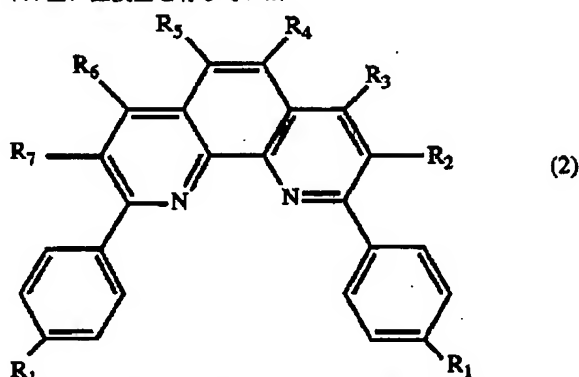
*いて、前記発光層を形成する発光材料として、式(1)、
【化1】



(式中、 R_1 は水素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、置換基を有していてもよい低級アルキル基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素を、 n は1から5までの整数を表し、 $(R_1)_n$ は同一或いは異なる前記 R_1 が n で表される数だけ結合していることを示し、又、 $R_2 \sim R_7$ は、同一或いは異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい低級アルキル基、置換基を有してい※

※てもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素を示す。)で表されるフェナントロリン誘導体を使用していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記フェナントロリン誘導体が、式(2)、
【化2】



(式中、 R_1 は水素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、置換基を有していてもよい低級アルキル基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素を、 $R_2 \sim R_7$ は、同一或いは異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい低級アルキル基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素を示す。)で表されるものである請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、平面光源やディスプレイに使用される有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものであり、更に詳しくは、輝度及び耐久性に優れ

た有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界の印加によって発光し、例えば平面光源やディスプレイ等に使用されるエレクトロルミネッセンス素子としては、発光層に ZnS/Mn 系の無機材料を用いる無機エレクトロルミネッセンス素子が既に実用化されているが、この無機エレクトロルミネッセンス素子は、駆動電圧が200V程度と高いために複雑な駆動方法を必要とし、コストがかかるという難点を有していた。

【0003】

一方、有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極/正孔輸送層/発光層/陰極を積層した構成を基体とし、前記発光層を形成する発光材料として有機化合物を使用したもので、上記無機エレクトロルミネッセンス素子と異なって高い駆動電圧を必要としないばかり

か、高輝度であるという利点をも有している。

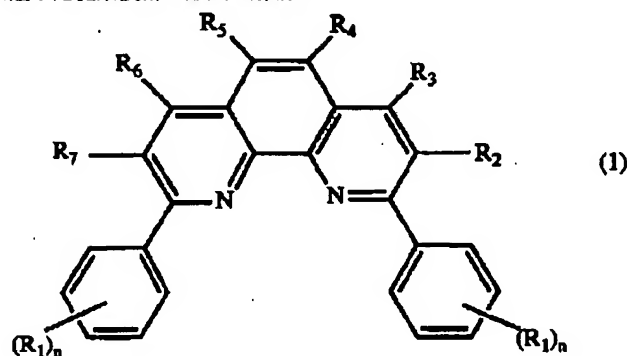
【0004】例えば、前記発光層を形成する発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を使用したものは、駆動電圧10Vにおいて輝度1000cd/m²を達成し(Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987))、更に研究が進められている。

【発明が解決しようとする課題】

【0005】しかしながら、実用化という観点からは、現在の有機エレクトロルミネッセンス素子は、輝度及び耐久性の面で不充分であるといわざるを得ない。

【0006】本発明は、上述した従来技術の難点を解消*

10 【化3】



(式中、R₁は水素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、置換基を有していてもよい低級アルキル基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素を、nは1から5までの整数を表し、(R₁)_nは同一或いは異なる前記R₁がnで表される数だけ結合していることを示し、又、R₂~R₇は、同一或いは異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい低級アルキル基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素を示す。)で表されるフェナントロリン誘導体を使用してなることを特徴とするものである。

【0008】以下に本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、図1に示すように、陽極、正孔輸送層、発光層及び陰極を順次積層してなる構成を基体とする。尚、この基体は、同じく図1に示すように、支持基板上に形成す

【0010】上記陽極を構成する素材としては、インジ

*し、アルミニウムキノリノール錯体を発光層に用いた従来品よりも輝度及び耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的としてなされた。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明が採用した有機エレクトロルミネッセンス素子の構成は、陽極、正孔輸送層、発光層及び陰極を順次積層してなる有機エレクトロルミネッセンス素子に於て、前記発光層を形成する発光材料として、式(1)、

【化3】

30

ウムチンオキシド(ITO)、酸化スズ、酸化亜鉛、ヨウ化銅等を、正孔輸送層を構成する素材としては、アリアルアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、トリアゾール誘導体、ジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリアルアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体等を、又、陰極を構成する素材としては、金、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、銀、ビスマス、ガリウム、リチウム、マンガン、ニオブ、ストロンチウム、亜鉛等の金属、合金や混合物等を挙げることができ、更に、支持基板を構成する素材としては、ガラス、透明プラスチック、石英等を挙げることができる。

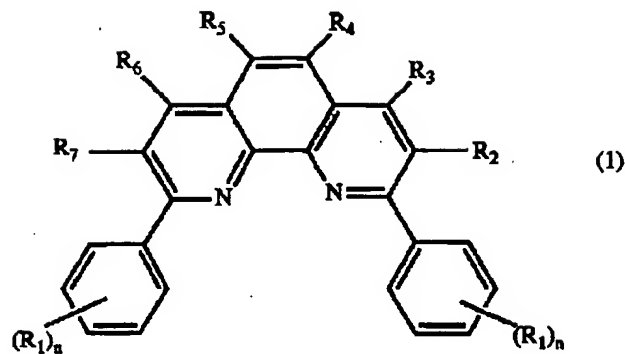
【0011】尚、上記説明した基体の構成及びそれらを構成する各層の素材は、従来の有機エレクトロルミネッセンス素子に用いられていたものと同様である。

【0012】而して、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記発光層を形成する発光材料として、式(1)、

【化4】

5

6



で表されるフェナントロリン誘導体を使用していることを特徴としている。

【0013】上記の式中、 R_1 は水素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、置換基を有していてもよい低級アルキル基、アルキル基において置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、アルキル基において置換基を有していてもよいアルコキシ基、アルキル基において置換基を有していてもよい芳香族炭化水素を示している。

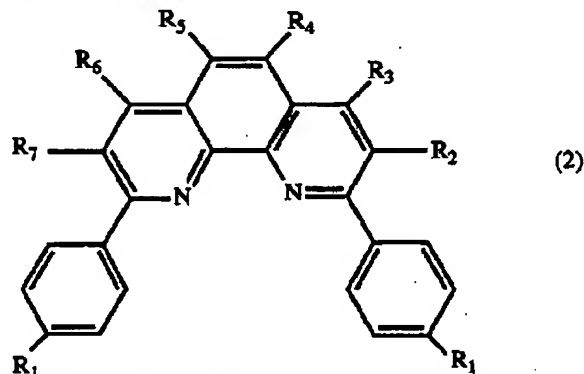
【0014】又、 n は1から5までの整数を表し、 $(R_1)_n$ という表現は、同一或いは異なる前記 R_1 に含まれる置換基が、 n で表される数だけベンゼン環に結合して*

*いることを示している。

【0015】又、 $R_2 \sim R_7$ は、同一或いは異なっていて、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい低級アルキル基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素を示している。

【0016】尚、本発明で使用するフェナントロリン誘導体としては、中でも、

【化5】

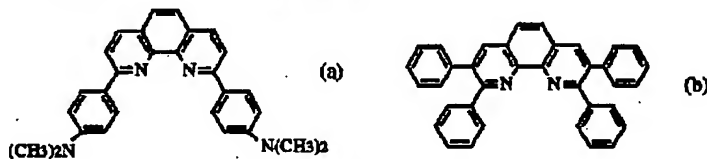


(式中、 $R_1 \sim R_7$ は上記と同一の置換基を示す)で表されるものが好ましく、又、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素は、炭素数5乃至8のものが好ましい。

【0017】本発明で使用するフェナントロリン誘導体※

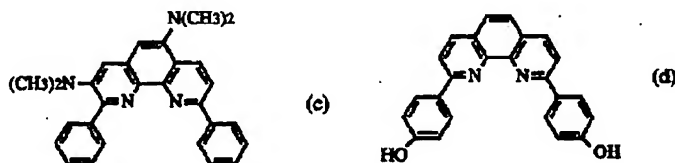
※の具体例は、以下に示すとおりである。誘導体(a)、(b)

【化6】



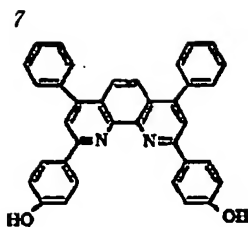
誘導体(c)、(d)

★ ★ 【化7】



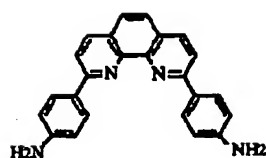
誘導体(e)、(f)

【化8】



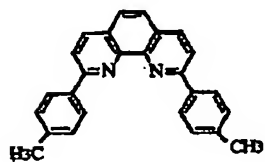
誘導体 (g)、(h)

(e)

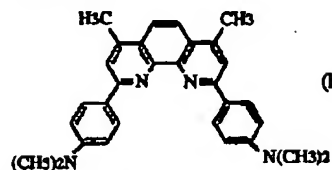


(f)

* * 【化 9】



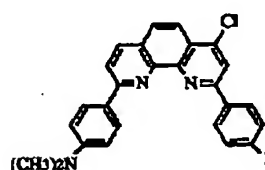
(g)



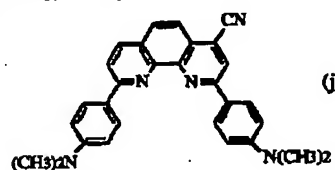
(h)

誘導体 (i)、(j)

※ ※ 【化 10】



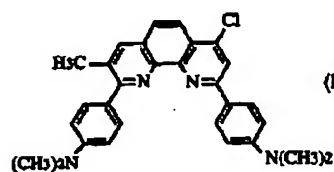
(i)



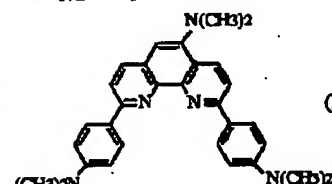
(j)

誘導体 (k)、(l)

★ ★ 【化 11】



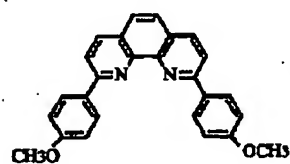
(k)



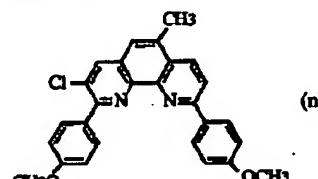
(l)

誘導体 (m)、(n)

☆ ☆ 【化 12】



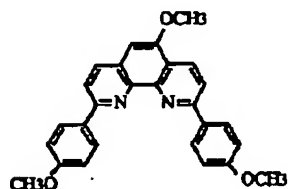
(m)



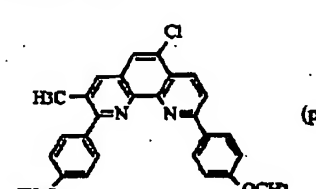
(n)

誘導体 (o)、(p)

◆ ◆ 【化 13】



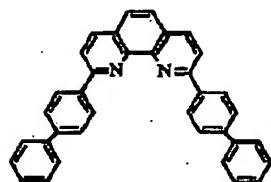
(o)



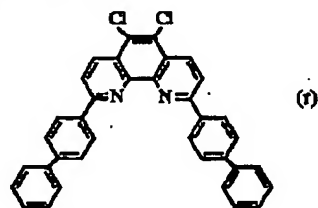
(p)

誘導体 (q)、(r)

* 40 * 【化 14】



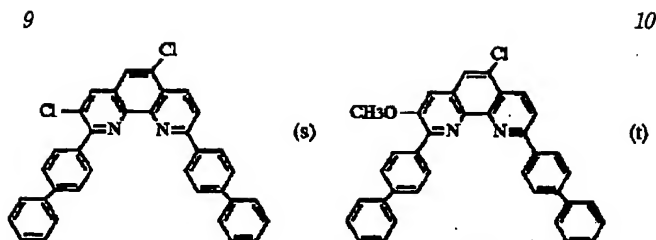
(q)



(r)

誘導体 (s)、(t)

【化 15】



【0018】上記本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を製造するには、例えば、一般的な真空蒸着装置を使用して、予め陽極としてのインジウムチンオキシド（ITO）が形成されている支持基板（好ましくは透明のもの）上に、順次、正孔輸送層材料、発光材料として

洗浄し、更にイソプロピルアルコールで10分超音波洗浄した後乾燥し、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。タングステン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（TAD）を5mg入れ、さらに別のタングステン製の抵抗加熱ポートに前記フェナントロリン誘導体（a）を10mg入れ、真空蒸着装置に取り付けた。

【0019】上記蒸着のための条件としては、以下のような範囲を例示することができる。

支持基板温度 10乃至30℃ 好ましくは15乃至25℃

真空度 1×10^{-5} 乃至 5×10^{-7} トル 好ましくは 1×10^{-5} 乃至 5×10^{-5} トル

蒸着速度 4乃至30nm/分 好ましくは8乃至13nm/分

【0020】このようにして製造される本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子における各層の厚みとしては、以下のような範囲を例示することができる。

陽極 50乃至1000nm 好ましくは100乃至300nm

正孔輸送層 5乃至1000nm 好ましくは10乃至100nm

発光層 5乃至1000nm 好ましくは10乃至100nm

陰極 50nm以上

【0021】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0022】

【実施例】

実施例1

図1に示すような、膜厚100nmのインジウムチンオキシド（ITO）の層1が形成されているガラス基板2（25mm×25mm×1.0mm）を支持基板として用いた。この透明支持基板を、まず純水で10分超音波

【0023】次に、るつぽにマグネシウム銀合金23mgを入れて前記真空蒸着装置に取り付け、ペルジャー内を 1.5×10^{-5} トルまで減圧した。この後、TADの入った前記ポートを通電し加熱して透明支持基板上に蒸着し、膜厚500nmの正孔輸送層3とした。更に、上記式（a）で表されるフェナントロリン誘導体の入った前記ポートを通電し、透明支持基板上の正孔輸送層の上に蒸着し、膜厚500nmの発光層4を得た。最後にアルミニウムの入ったるつぽを通電し加熱して発光層の上に蒸着し、膜厚1000オングストロームのアルミニウム対向電極（陰極）5とし、以上により本発明エレクトロルミネッセンス素子の一例の製造を終えた。

【0024】上記のようにして得られた本発明エレクトロルミネッセンス素子のITO層を正極、マグネシウム銀合金層を負極として、直流電流を印加したところ、駆動電圧10Vにおいて10,000cd/m²の緑色発光を得た。この素子の耐久性は良好であった。尚、この「耐久性」は、50cd/m²でエレクトロルミネッセンス素子を駆動し、輝度の半減する時間が2,000時間以上のものを「良好」とした。

【0025】実施例2乃至6

上記実施例1と同様の操作により、種々のフェナントロリン誘導体を使用して本発明エレクトロルミネッセンス素子の別例を製造した。その結果を以下の表1に示す。

【表1】

11

12

実施例	フェナントロリン誘導体	輝度及び発光	耐久性
2	g	9,500 cd/m ² 青緑色発光	良好
3	h	9,000 cd/m ² 青緑色発光	良好
4	i	11,000 cd/m ² 青緑色発光	良好
5	j	10,000 cd/m ² 青緑色発光	良好
6	m	9,000 cd/m ² 青緑色発光	良好

【0026】

【発明の効果】上記フェナントロリン誘導体は、高融点化合物であり、これを発光材料として使用した有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記実施例から明らかなように輝度の高いものである。即ち、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、素子を駆動する際の発熱による発光層の劣化がおこらず、しかも低電圧で駆動できるため、耐久性に優れているのである。

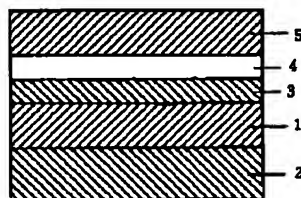
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明エレクトロルミネッセンス素子の一例の断面図である。

【符号の説明】

- 1 陽極
- 2 基板
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 陰極

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成5年10月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】次に、るつぽにマグネシウム銀合金23mgを入れて前記真空蒸着装置に取り付け、ベルジャー内を 1.5×10^{-6} トルまで減圧した。この後、TADの入った前記ポートを通電し加熱して透明支持基板上に蒸着し、膜厚500nmの正孔輸送層3とした。更に、上記式(a)で表されるフェナントロリン誘導体の入っ

た前記ポートを通電し、透明支持基板上の正孔輸送層の上に蒸着し、膜厚500nmの発光層4を得た。最後にマグネシウム銀合金の入ったるつぽを通電し加熱して発光層の上に蒸着し、膜厚1000オングストロームのマグネシウム銀合金対向電極(陰極)5とし、以上により本発明エレクトロルミネッセンス素子の一例の製造を終えた。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】上記のようにして得られた本発明エレクトロルミネッセンス素子のITO層を正極、マグネシウム銀合金層を負極として、直流電流を印加したところ、駆動電圧10vにおいて10,000cd/m²の青緑色

発光を得た。この素子の耐久性は良好であった。尚、この「耐久性」は、50cd/m²でエレクトロルミネッセンス素子を駆動し、輝度の半減する時間が2,000時間以上のものを「良好」とした。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)